

高性能三维纳米结构 SERS 芯片设计、批量制备与痕量汞离子检测

黄 辉^{1,2}, 田 毅², 张梦蝶^{1,2}, 徐陶然², 牟 达^{1*}, 陈佩佩^{2,3*}, 褚卫国^{2,3*}

1. 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022
2. 中国科学院纳米光子材料与器件重点实验室, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 国家纳米科学中心纳米加工实验室, 北京 100190
3. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

摘 要 表面增强拉曼散射(SERS)是一种无损、高灵敏、快速检测痕量重金属离子的光谱技术。通过调控和优化纳米结构图案和尺寸可显著增强局域表面等离子体共振(LSPR)与表面等离子体激元(SPP)的耦合以提升电磁场强度,是获得高性能 SERS 芯片的重要新途径。提出一种用于检测痕量汞离子的新型金属/介质三维周期纳米结构高性能 SERS 芯片。利用新型应力分化式双层模板纳米压印方法实现了大面积高均一纳米结构 SERS 芯片的低成本、批量制备。该芯片成功用于痕量汞离子的高灵敏快速检测。采用有限元方法对压印过程界面微区应力进行模拟,通过调控压印模板纵向结构和横向尺寸对模板进行设计。模拟结果表明,纵向有台阶结构的双层模板图案区域呈现高、低两个应力分区,其中,高应力区占图案~72%的面积,其应力均匀性比单层模板提升 17%;低应力区分布在图案边缘~28%的区域,可有效减小脱模切应力。当模板横向尺寸从 15 mm 缩减至 7 mm,界面应力整体提升 1~2 个数量级,将显著提高压印成功率。使用不同横向尺寸的单、双层模板进行压印实验结果表明,尺寸为 7 mm 的压力分化式双层模板实现了大面积高均一纳米结构的高质量制备,这与模拟结果高度一致。在压印胶纳米结构上构筑金纳米颗粒得到金属/介质三维周期纳米结构 SERS 芯片。此芯片对罗丹明 6G 分子的检测极限为 $2.08 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 增强因子达 3×10^8 , 检测均一性 RSD 为 8.07%。该芯片对汞离子的探测限浓度仅为 10 ppt ($5.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 浓度线性工作范围为 $5.0 \times 10^{-11} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 跨度达 6 个数量级, 呈现良好的线性关系 ($R^2 = 0.966$), 在目前汞离子检测技术中具有显著优势。提出一种通用的高灵敏快速检测痕量物质的 SERS 芯片设计和制备方法。这种基于光学原理芯片“结构设计-批量制备-实际应用”的研究范式将连接芯片设计和批量制备两个关键点, 推动其实际应用。

关键词 表面增强拉曼散射(SERS); 痕量检测; 纳米压印(NIL); 三维纳米结构; 有限元分析

中图分类号: O437.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3782-09

引 言

重金属汞(Hg)离子,是现代工业中剧毒污染物之一,通过饮用水或食物摄入人体后会破坏中枢神经系统被造成,严重损害身体健康,各国对此都制定了严格标准^[1]。因此,高灵敏快速检测水中 Hg 离子含量对于保护水资源及人类健康十分重要。表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)作为一种无损、高灵敏、快速表面分析检测光

谱技术,在农药残留、炸药和药物等的痕量与特异检测中具有很大应用潜力^[2-3]。研究表明,SERS 效应主要来源于表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)尤其是局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)产生的电磁场增强(electromagnetic enhancement, EM)^[4]。此外,沿着金属表面或金属/介质界面传播的表面等离子体激元(surface plasmon polaritons, SPPs)在一定条件下也会对电磁场增强作出显著贡献^[7]。尤其对于特定三维纳米结构,如三维多支结构^[5]、纳米网格^[6]等,LSPR 与 SPP

收稿日期: 2020-10-30, 修订日期: 2021-03-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0207104), 北京市自然科学基金面上项目(4202083), 北京市科技新星计划项目(Z191100001119138)资助

作者简介: 黄 辉, 1996 年生, 长春理工大学光电工程学院硕士研究生 e-mail: huangh2019@nanocr.cn

* 通讯作者 e-mail: muda@cust.edu.cn; chenpp@nanocr.cn; wgchu@nanocr.cn

发生耦合作用,通过调控和优化纳米结构图案和尺寸,可显著增强这种耦合作用,从而进一步增强局域电磁场,使 SERS 效应更为显著,提升 SERS 芯片的性能。因此,除了通过减小等离子金属颗粒之间的间隙改善 SERS 性能的常规手段外,通过设计和制备特定三维纳米结构使得 LSPR 与 SPP 耦合作用最大化是提高 SERS 芯片性能的另一新方式和新途径。

SERS 芯片的实用化不仅要求高灵敏度,还要求检测信号高均一、可重现以及稳定并且可实现低成本制备等等。先进纳米加工技术如电子束曝光、等离子体刻蚀等由于分辨率高和能够可控制备均一纳米结构,因而是制备高性能 SERS 芯片三维纳米结构的有力手段,但有产率低、加工成本高等缺点。而纳米压印技术(nanoimprint lithography, NIL)不仅具有高分辨率而且可实现三维纳米结构的高效、低成本批量制备,是对传统纳米加工技术的重要补充,已成功应用于诸多纳米结构的加工制备,如超表面、衍射光学元件、宽带偏振器件^[7-8]等。但是纳米压印技术也存在一些缺点,如压印时产生的应力分布不均匀和应力集中及脱模困难等往往导致难以实现大面积均匀纳米结构的批量制备等。

实际上,消除压印过程中的应力集中及合理分配应力,可减小和有效控制脱模切应力,将大大降低脱模难度,是成功压印大面积均一纳米结构的关键。目前,仅有通过仿真模拟压印过程中压印胶填充成型^[9]、紫外曝光成型^[10]、压印胶气泡分析^[11]等的研究,而未见针对微区应力、动态应力与形变进行定量分析,开展对压印模板设计的研究。过去通常认为施加于压印模板上的压力/压强在整个模板范围内分布均匀,实际上由于制备过程带来的压印模板翘曲变形、模板表面附着物等因素致使模板平整度或起伏度很难控制在微小尺度(如数微米)范围内。以及施加压印压力过程中模板和衬底发生变形都会导致模板和压印胶界面处的应力在微区分布产生数量级上的差异。因此,高精度控制与分化微区特别是纳米尺度应力是纳米结构压印成功与否的关键。

本工作通过有限元分析对压印力平衡状态下的微区应力分布进行模拟,对模板的结构和尺寸进行设计,发展出一种具有应力分化功能的纳米压印模板,实现了大面积高均一纳米结构 SERS 芯片的压印制备。该 SERS 芯片具有检测高灵

敏度和信号高均一性,并且可低成本制备。对罗丹明 6G (R6G)分子的检测极限为 $2.08 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,增强因子达 3×10^8 ,检测均一性标准偏差(RSD)仅为 8.07%。对水中 Hg 离子的可探测最低浓度为 $5.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (10 ppt),工作曲线线性范围为 $5.0 \times 10^{-11} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,跨度达 6 个数量级,在目前汞离子检测技术中具有显著优势。这种低成本批量制备纳米结构的通用方法及制备的高性能 SERS 芯片对于推动痕量物质的高灵敏快速检测具有重要的实用价值。

1 实验部分

1.1 纳米压印模板设计

采用有限元(FEA)方法对纳米压印过程进行模拟。建立硅模板和石英衬底的压印模型。对已接触及将要接触的模板/衬底界面区域设置接触对。选用正四面体单元剖分,提取模板图案表面等效节点力,计算压印过程中此区域微区应力分布,对模板的结构和尺寸进行设计。

1.2 纳米压印模板制备

压印模板的图案区域纳米结构由电子束曝光系统(Vistec EBPG 5000 plus ES, Raith 公司,德国)和高密度等离子体刻蚀机(SI 500, SENTECH 公司,德国)制备。紫外光刻机(MA6, SUSS 公司,德国)和等离子体刻蚀机用来制备模板的应力分化区台阶结构。扫描电子显微镜(NOVA NanoSEM 430, FEI 公司,美国)用来对制备过程中的纳米结构进行表征。

1.3 SERS 芯片制备

使用 1H, 2H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷(阿法埃莎公司,中国)对压印模板进行钝化处理 3 h。将模板置于纳米压印机(HEX-01, Zwick/Roell 公司,德国)样品腔室内的载物台上,涂覆有纳米压印胶(GD-PS01, 光能微纳有限公司)的石英衬底固定于样品腔室顶部基板[图 1(a)]。抽取样品腔室真空,控制顶部基板带动石英衬底以 150 N 压力对硅模板进行压合 100 s,开启紫外光照射 3 min[图 1(b)]使压印胶固化。拾离样品腔室顶部基板,分离硅模板与石英衬底,在压印胶上得到压印图形[图 1(c)]。

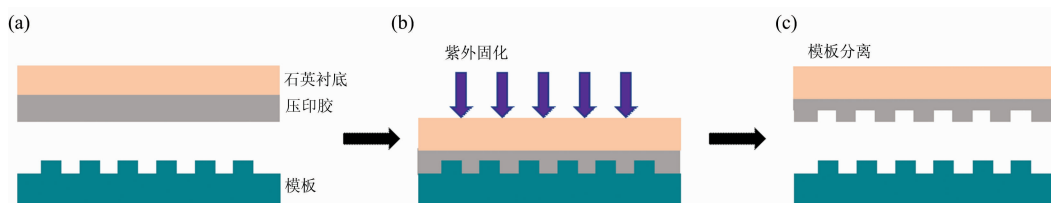


图 1 纳米压印工艺流程图

(a): 固定模板和衬底; (b): 压合和固化压印胶; (c): 模板和衬底分离实现脱模

Fig. 1 Flow chart of NIL

(a): Immobilization of template and substrate; (b): Pressing and curing NIL resist;

(c): Template-substrate separation for demolding

使用电子束蒸发镀膜系统(OHMIKER-50B, Cello-Tech 公司,台湾,中国),设置样品腔室真空度 $< 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$,

采用 10 kV 高压和 11 nA 电子束束流,在石英衬底的压印胶纳米结构上沉积厚度为 30 nm 的 Au 薄膜。

1.4 R6G 分子和 Hg 离子检测

分别采用浓度为 1×10^{-11} , 1×10^{-10} , 1×10^{-8} 和 1×10^{-6} mol · L⁻¹ 的 R6G 溶液(阿拉丁化学试剂公司)修饰芯片 12 h。使用拉曼光谱仪(Renishaw in Via, Renishaw 公司, 英国)使用 632.8 nm 波长和 1 mW 功率的激光、100 倍物镜(数值孔径为 0.75)和 10 s 积分时间, 分别对四个芯片表面图案区 5 个不同位置进行拉曼谱图采集。再对 R6G 分子的 1360 cm⁻¹ 特征峰进行拟合, 取 5 个谱峰强度的平均值为该浓度 R6G 分子的 SERS 信号强度值。

采用 1×10^{-6} mol · L⁻¹ 浓度的 4,4'-联吡啶(Bpy)(99.8%, 北京伊诺凯科技有限公司)乙醇溶液修饰芯片 4 h。然后, 分别滴加 35 μL 浓度为 5×10^{-11} , 5×10^{-9} , 5×10^{-7} 和 5×10^{-5} mol · L⁻¹ 的 Hg 离子溶液(由 1 000 μg · mL⁻¹ 的 Hg 离子标准溶液配制, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)至芯片表面, 保持 10 min 后去除溶液。拉曼信号测试与分析方法同上述 R6G 分子。同时, 检测空白水样的拉曼信号作为对照。

2 结果与讨论

2.1 高性能 SERS 芯片的三维纳米结构

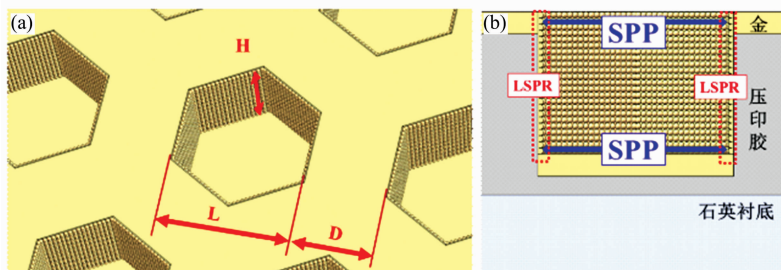


图 2 (a)带有尺寸标注的六边形纳米孔/Au 颗粒结构的三维等距示意图($L=300$ nm, $D=200$ nm, $H=300$ nm); (b)单元结构(侧剖)中 LSPR 与 SPP 效应示意图

Fig. 2 (a) 3D isometric view of hexagonal nanopore/Au particle models ($L=300$ nm, $D=200$ nm, $H=300$ nm); (b) Schematic illustration (section view) of LSPR and SPP effects existing in each unit cell

2.2.1 模板纵向结构设计

模板制备过程中的压印模板翘曲变形、模板表面附着物等因素致使模板平整度或纵向起伏度难以控制在数微米量级。因此, 增加压印过程中模板/衬底界面的变形能力是分化应力进而减小应力差异的一种有效方式。然而, 常规硬质模板图案结构高度仅为几纳米至几百纳米, 通过模板纵向变形进行应力分化的能力很弱。为了增加压印过程中模板形变容许度, 我们提出一种双层结构模板, 即在图案周围设置应力分化结构。通过有限元方法模拟相同尺寸单层和双层模板压印过程中达到力学平衡时界面微区应力。

设置单层模板模型为边长 7 mm、厚度 500 μm 的硅平板[图 3(a)]。模板表面纳米结构高度为 350 nm, 与硅模板厚度 500 μm 相比可以忽略。边长 2 cm 的石英衬底置于模板上方, 厚度 300 nm 的压印胶可以忽略。建立双层模板模型[图 3(b)], 设置模板为边长 7 mm、图案区域边长 3 mm 的正方形平台。应力分化结构环绕图案, 为深度 20 μm、宽度 2 mm

调控和优化三维纳米结构图案和尺寸, 使得 LSPR 与 SPP 耦合作用增强甚至最大化, 从而进一步增强局域电磁场, 是提高 SERS 芯片性能的一种重要的新途径。我们设计了由六边形纳米孔介质结构和等离激元金属纳米颗粒组成的 SERS 芯片, 并对纳米结构的横向、纵向尺寸、对称性和等离激元金属粗糙度等参数进行优化。图 2 为 SERS 芯片的纳米结构示意图, 其中六边形结构单元对边距 L 为 300 nm, 孔间距 D 为 200 nm, 孔深度 H 为 300 nm[图 2(a)]。在入射光的照射激发下[图 2(b)]周期纳米孔结构中产生多种提高 SERS 性能的电磁场增强效应: 侧壁金属/空气及金属/介质界面产生的 SPP 以及粗糙金纳米颗粒产生的 LSPR; 底平面金属/空气界面产生的 SPP 和粗糙金纳米颗粒产生的 LSPR; 此外, 由于底平面金属对入射光的反射在侧壁产生驻波激发产生 LSPR。在侧壁和底平面产生的 SPP 还可以作为二次激发波进一步与 LSPR 产生耦合, 提高 SERS 性能。

2.2 压印模板设计

采用纳米压印制备以上特征尺寸纳米结构 SERS 芯片。为了分化微区应力, 实现大面积均一纳米结构压印, 我们采用有限元(FEA)方法对压印过程达到力平衡时图案区域的微区应力进行模拟, 通过调控模板纵向结构和整体尺寸减小应力差异度, 提高微区应力均匀性。

的台阶。两个压印模型中, 150N 的力载荷施加于石英衬底顶部, 固定约束置于模板底部。

图案区域的微区应力模拟结果如图 3(c)和(d)所示, 单层模板的界面应力[图 3(c)]自图案区域中心向边缘迅速增加, 最小值为 3.275×10^6 Pa 位于图案中心, 在图案边缘顶角处达到最大值 4.975×10^6 Pa。而双层模板的界面应力[图 3(d)]从图案中心的 3.458×10^6 Pa 向周边先增加到最大值 4.98×10^6 Pa 然后迅速降低, 在图案边缘降到最低值 1.72×10^6 Pa。这是由于在压印过程中, 石英衬底中心区域首先与模板图案中心区域接触, 而未接触的部分继续产生纵向形变直到接触模板的应力分化结构。高应力区占图案 ~72% 的面积, 其应力均匀性比单层模板提升 17%; 由图 3(d)得出界面微区应力从图案中心向周边呈增加趋势的正方形区域(2.55 mm × 2.55 mm)为高应力区, 占整个图案面积的 ~72% [图 3(g)高应力区], 应力均值为 3.8 MPa, 应力值在 3.5 ~ 5.0 MPa 的比例为 78% [图 3(h)左侧柱状图]。而单层模板在此

区域[图 3(h)右侧柱状图]的应力均值为 3.7 MPa, 应力值在 3.5~5.0 MPa 的比例为 61% [图 3(h)左侧柱状图]。可见, 双层模板的高应力区平均应力比单层模板高 0.1 MPa, 应力值在 3.5~5.0 MPa 区域多 17%, 应力差异性小、均匀性高,

说明双层模板具有应力分化能力, 将显著提升大面积压印结构均匀性。此外, 双层模板设计还会在图案边缘~28%的区域产生低应力区[图 3(d)和(g)], 减小脱模切应力, 大大提升脱模成功率。

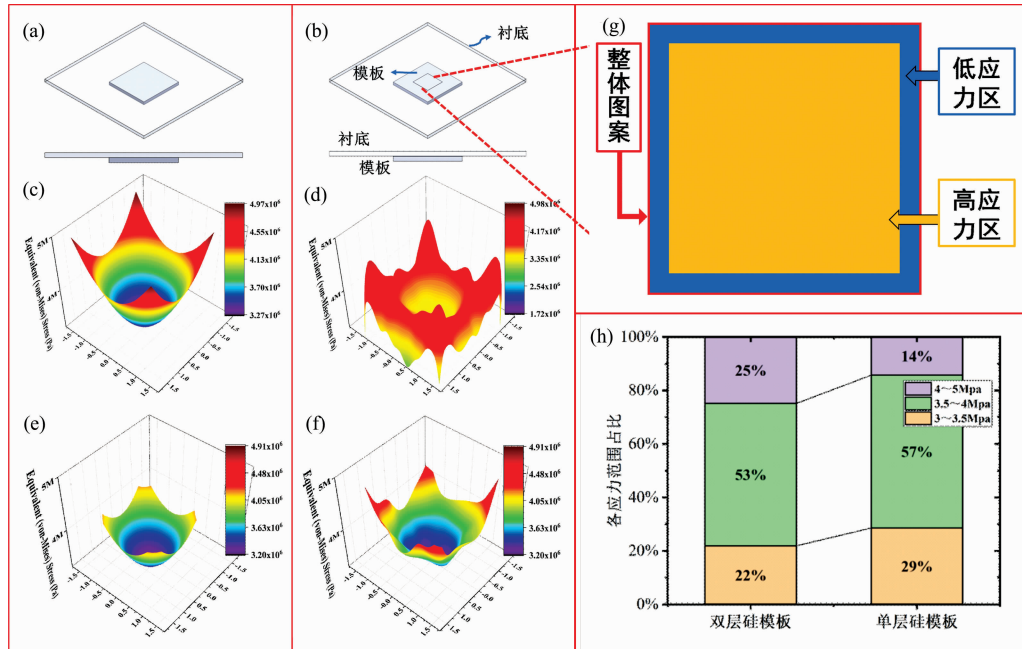


图 3 模板纵向结构对微区应力分布的影响

(a): 单层硅模板压印模型示意图; (b): 双层硅模板(具有微米深度台阶的应力分化区)压印模型示意图; (c): 单层硅模板图案区域表面应力分布; (d): 双层硅模板图案区域表面应力分布; (e): 单层硅模板中心 72% 图案区域的表面应力分布; (f): 双层硅模板中心 72% 图案区域一高应力区的表面应力分布; (g): 双层模板中心高应力区与边缘低应力区分布示意图; (h): 两种模板中心 72% 图案区域的应力值百分比柱状图

Fig. 3 The effect of vertical configuration on the stress distribution

(a): 3D model of monolayer template; (b): 3D model of dual-layer template with a stress-homogenized zone; (c): Equivalent stress distribution on patterned area of monolayer template calculated by FEA method; (d): Equivalent stress distribution on patterned area of dual-layer template calculated by FEA method; (e): Equivalent stress distribution on 72% patterned area of monolayer template; (f): Equivalent stress distribution on 72% patterned area of dual-layer template; (g): Distribution diagram of low and high stress areas over patterns of the template; (h): Percentage stacked histogram of stress values of two models

2.2.2 模板整体尺寸设计

除纵向结构之外, 调控模板整体尺寸是增加模板/衬底界面变形能力, 进行分化应力的另一种方式。为了研究模板尺寸对界面应力分布的影响, 我们建立了正方形模板尺寸分别为 7, 11 和 15 mm, 图案区域均为尺寸 3 mm 正方形平台的三种双层模板模型[图 4(a)~(c)]。图案周围设置应力分化结构, 深度为 20 μm , 宽度分别为 2, 4 和 6 mm。其他模型设置参数与上述相同。图 4(d)~(f)微区应力分布结果表明, 随着模板整体尺寸从 7, 11 mm 增加到 15 mm, 图案中心区界面应力分别锐减~ 10^6 , ~ 10^5 和 ~ 10^3 Pa 量级。边长 7 mm 的模板界面应力分布在 $1.72 \times 10^6 \sim 4.98 \times 10^6$ Pa 之间。边长 11 和 15 mm 的模板界面应力分别分布于 $2.85 \times 10^5 \sim 1.23 \times 10^6$ 和 $8 \times 10^3 \sim 3.65 \times 10^5$ Pa, 图案区域界面应力差异分别达一个和两个数量级。可见, 使用边长 11 和 15 mm 的压印模板, 在低界面应力($<10^5$ Pa)对应的石英衬底受压位置将无法得到高质量结构甚至无结构产生。

综合以上模拟结果, 边长 7 mm 的双层模板将有效提升

压印界面平均应力, 并减小应力差异, 意味着在实际压印过程中可施加更小的压力得到均匀性更高的大面积纳米结构; 还会在图案边缘四周产生低应力区, 减小脱模切应力, 大大降低脱模难度。

2.3 纳米压印模板制备

依据以上模拟结果确定模板尺寸, 然后制备压印模板。如图 5(a)模板制备流程图所示, 在硅衬底上涂覆电子束胶, 通过电子束曝光得到纳米孔电子束胶结构。沉积 80 nm 厚金属铬(Cr)薄膜, 通过剥离工艺得到与电子束胶结构互补的 Cr 薄膜图案。以 Cr 为掩膜刻蚀硅, 之后去除 Cr 薄膜得到硅纳米柱结构。再通过紫外光刻、等离子体刻蚀和去胶等步骤在图案区周围制作深度为 20 μm 的应力分化区台阶结构[图 5(b)], 完成硅压印模板制备。扫描电镜图[图 5(c)~(e)]表明, 制备的模板图案与 SERS 芯片所需的纳米孔结构互补, 为对边距~300 nm, 间距~200 nm, 高度~350 nm 的六边形纳米柱阵列结构。

根据模拟结果, 我们制备了四种模板用以开展压印对比

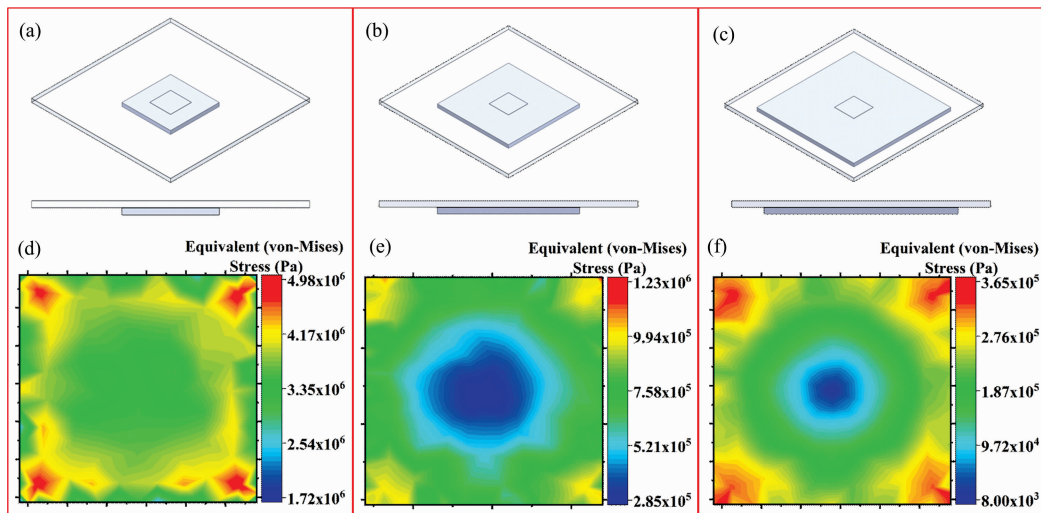


图 4 (a—c) 双层模板压印模型示意图, 其中模板边长分别为 (a) 7 mm, (b) 11 mm, (c) 15 mm; (d—f) 各模型整体图案的表面应力分布, 其中模板边长为 (d) 7 mm, (e) 11 mm, (f) 15 mm

Fig. 4 (a—c) Schematic diagrams of dual-layer template with the size of (a) 7 mm, (b) 11 mm and (c) 15 mm; and their stress distributions (d—f) derived from FEA calculation, respectively

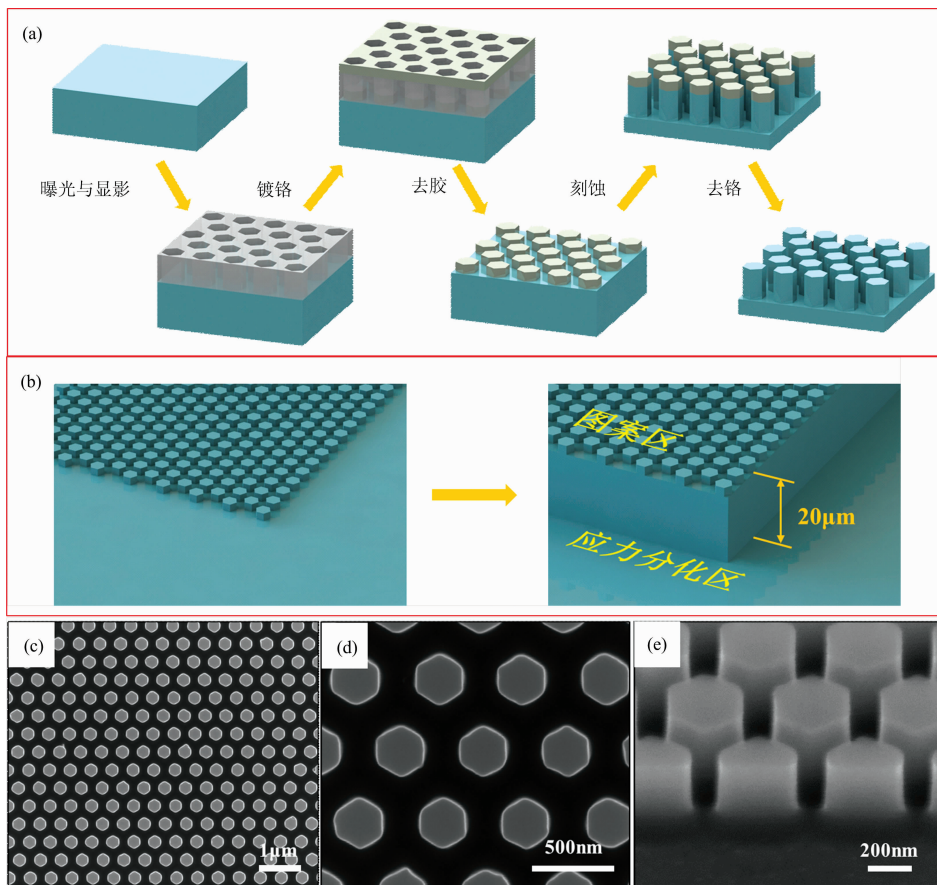


图 5 模板制备过程和制备得到的模板结构

(a): 制备模板图案区纳米结构流程图; (b): 制备模板应力分化区结构示意图; (c)—(e): 制备得到六边形纳米柱结构扫描电镜图

Fig. 5 Fabrication process and structure of template

(a): Three-dimensional flow chart of nanostructures convex on silicon template prepared by electron beam lithography, plasma enhanced reactive ion etching, lift-off process, etc; (b): Schematic diagram of the stress-homogenized zone on silicon template; (c)—(e): SEM images of hexagonal nanostructures of template

实验: 其中三种双层模板, 边长分别为 7, 11 和 15 mm, 图案均为边长 3 mm 的正方形区域, 应力分化结构为深度 20 μm , 宽度分别为 2, 4 和 6 mm 的台阶; 一种边长 3 mm 正方形图案区域、模板整体尺寸 7 mm 的单层模板(无应力分化结构)。

2.4 SERS 芯片制备

用四种模板进行压印制备 SERS 芯片的三维纳米结构。压印过程包括衬底处理(清洗和钝化)、压印胶涂覆、模板-衬底对准压合、压印胶固化、脱模等。我们对衬底处理过程、压印胶性能和结构、对准压合过程(微气泡去除方法等)、载荷(施压大小、速率等)、固化和脱模方式等多个工艺参数进行了优化。在边长 2 cm 的石英衬底上得到的压印结果如图 6 所示, 对于双层模板, 模板边长为 15 mm 时只有少量结构被成功压印到石英衬底[图 6(a)]。随模板边长减小, 得到的压印图形面积增加[图 6(b)]。7 mm 双层模板使边长 3 mm 图案区域的纳米结构全部成功压印至石英衬底[图 6(c)]。而 7 mm 单层模板产生极小面积的压印图形[图 6(d)]。此实验结果与模拟结果完全一致。7 mm 双层模板压印结构的扫描电镜图(图 7)表明, 压印胶纳米孔结构具有高均一性[图 7(a)], 压印胶纳米孔结构的特征尺寸为对边距 ~ 300 nm, 间距 200 nm[图 7(b)], 深度 300 nm[图 7(c)]。在压印胶结构上沉积 30 nm 厚的金纳米颗粒薄膜[图 7(d)], 得到由压印胶纳米结构和 Au 纳米颗粒组成的介质材料/金属三维纳米结构 SERS 芯片。

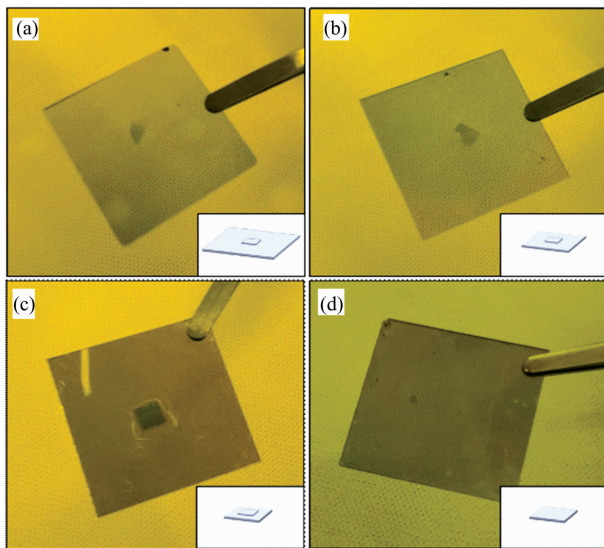


图 6 使用边长分别为(a) 15 mm, (b) 11 mm 和(c) 7 mm 的双层模板进行纳米压印后受压石英衬底表面照片; (d)边长为 7 mm 的单层模板进行纳米压印后受压石英衬底表面照片; 各图右下角为使用的模板尺寸和结构示意图

Fig. 6 The photos of the quartz substrate surfaces after NIL using dual-layer templates with a size of (a) 15 mm, (b) 11 mm, (c) 7 mm and (d) using monolayer template with 7 mm side length; The lower right corner of each figure is the schematic diagram of executing template

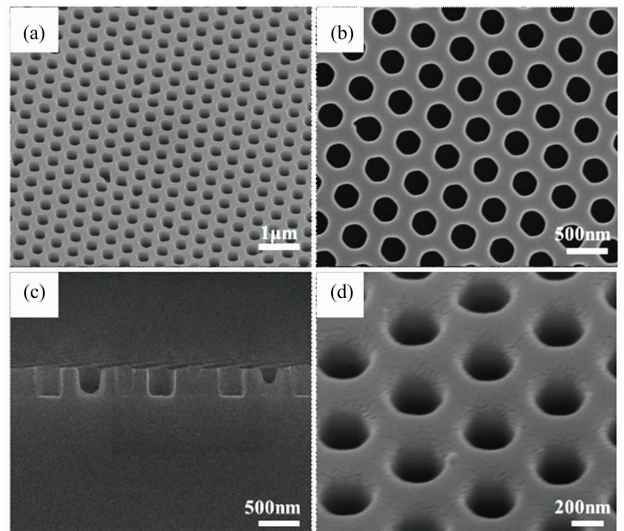


图 7 使用边长 7 mm 的双层模板, 通过纳米压印在石英衬底上制备得到六边形纳米孔阵列压印胶结构的电镜图 (a)侧视, (b)俯视; (c)剖面; (d)蒸镀 Au 纳米颗粒后的结构侧视图

Fig. 7 SEM images of hexagonal nanopore arrays with imprint resist on surface of a quartz substrate obtained by dual-layer template with a size of 7 mm

(a): Side view; (b): Vertical view; (c): Section view; (d): Side view after depositing Au nanoparticles

2.5 SERS 芯片的痕量物质检测

2.5.1 痕量 R6G 分子检测

使用该 SERS 芯片对多个不同浓度 R6G 进行检测, 图 8 (a)为浓度 1×10^{-11} , 1×10^{-10} , 1×10^{-8} 和 1×10^{-6} mol \cdot L $^{-1}$ 的拉曼峰位与强度谱图。可见, 随浓度降低, 拉曼谱峰总体强度下降。浓度为 1×10^{-11} mol \cdot L $^{-1}$ 时, R6G 的谱峰信号依然清晰可见。选取 R6G 分子的特征峰 1360 cm $^{-1}$ 进行定量分析, 图 8(b)此特征峰强度和浓度对数工作曲线呈现良好的线性关系($R^2 = 0.971$)。基于此工作曲线, 依据检测极限定义——信噪比为 3 时对应的浓度, 推算出检测极限为 2.08×10^{-12} mol \cdot L $^{-1}$ 。使用以下公式估算该 SERS 芯片的增强因子(enhancement factor, EF)

$$EF = \frac{c_0 \times I_{\text{SERS}}}{I_0 \times c_{\text{SERS}}}$$

其中, I_{SERS} 和 I_0 分别为低浓度分子在 SERS 芯片上及高浓度分子在平坦金属膜上测得的拉曼特征峰强度, c_{SERS} 及 c_0 分别是低浓度和高浓度值。这里 c_{SERS} 取值 1×10^{-11} mol \cdot L $^{-1}$, 计算得到 EF 为 3×10^8 , 优于许多报道的同类 SERS 芯片^[12-13], 另外, 拉曼谱峰强度-分子浓度对数工作曲线呈良好的线性关系[图 8(b)], 表明此 SERS 芯片在宽浓度范围具有优异的定量检测性能。

使用 1×10^{-5} mol \cdot L $^{-1}$ 的 R6G 修饰 SERS 芯片开展信号均一性测试。在边长 3 mm 正方形图案区域随机选取 80 个位置进行拉曼测试, 统计分析得到特征峰强度的相对标准偏差(RSD)仅为 8.07% [图 8(c)], 表明该 SERS 芯片上的高均

一纳米结构带来检测信号的高均一性。

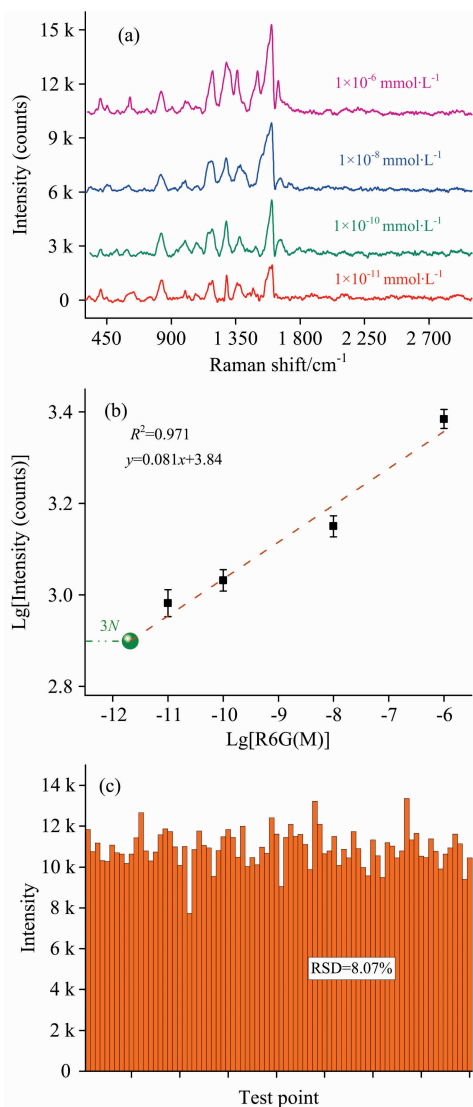


图 8 SERS 芯片检测 R6G 分子

(a): 不同浓度 R6G 分子的拉曼谱图; (b): R6G 分子浓度-特征峰强度工作曲线; (c): SERS 芯片上 80 个测试点的拉曼特征峰强度柱状图

Fig. 8 Detection of R6G molecules by using SERS chips

(a): Raman spectra of R6G molecules with concentrations ranging from 1×10^{-11} to 1×10^{-5} mol \cdot L $^{-1}$ decorated on the SERS chips, respectively; (b): The calibration curves of the intensity of the peak at 1360 cm $^{-1}$ versus the logarithmic concentration for R6G molecules detection; (c): Bar graph of Raman intensity at 80 test points on SERS chip

2.5.2 痕量 Hg 离子检测

为了检测水中重金属 Hg 离子浓度, 使用 4,4'-联吡啶 (Bpy) 分子修饰芯片。当 Hg 离子与 Bpy 接触时, 可与其形成强配位键, 使 Bpy 分子远离芯片结构表面, 造成拉曼峰强度降低, 根据降低程度可定量检测 Hg 离子浓度。我们用浓度 1×10^{-5} mol \cdot L $^{-1}$ 的 Bpy 修饰芯片, 分别检测浓度为 5.0×10^{-11} , 5.0×10^{-9} , 5.0×10^{-7} 和 5.0×10^{-5} mol \cdot L $^{-1}$ 的 Hg

离子, 积分时间均为 10 s。选取 Bpy 分子 1610 cm $^{-1}$ 拉曼特征峰进行定量分析。结果表明[图 9(a)], 随着 Hg 离子浓度增加, 特征峰强度逐渐降低。该芯片可检测最低浓度为 5.0×10^{-11} mol \cdot L $^{-1}$ (10 ppt) 的汞离子, 比美国饮用水标准 (10 nmol \cdot L $^{-1}$, 即 2 000 ppt) 低 2 个数量级。比许多报道的 Hg 离子 SERS 芯片具有更高的灵敏度^[14-15]。计算各浓度 Hg 离子对应的 Bpy 特征峰强度相对于空白水样的下降百分比, 绘制特征峰强度变化百分比-Hg 离子浓度工作曲线[图 9(b)], 其中 I_0 表示空白水样的特征峰值, I 表示加入各浓度 Hg 离子后的特征峰值, 其随 Hg 离子浓度变化关系曲线呈现良好的线性关系, 相关系数 R^2 达 0.966。以上结果表明, 此 SERS 芯片能够高灵敏、快速检测浓度范围为 $5.0 \times 10^{-11} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol \cdot L $^{-1}$ 的 Hg 离子, 工作曲线浓度范围跨度达 6 个数量级, 将具有广泛的实际应用场景。

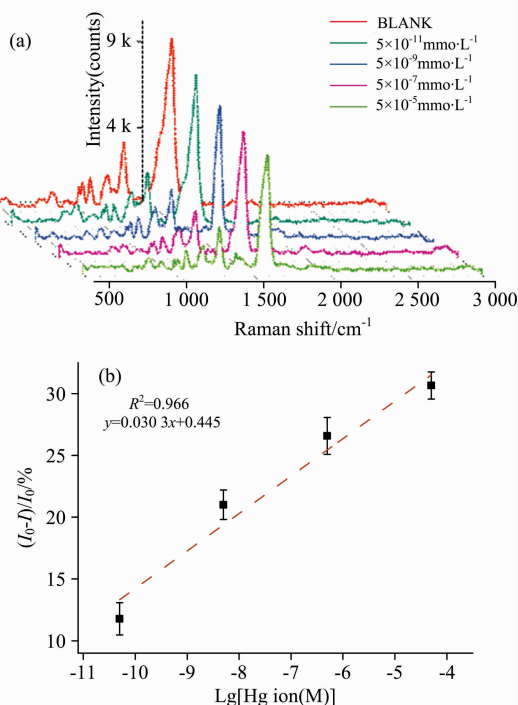


图 9 修饰 bpy 的 SERS 芯片检测 Hg 离子

(a): 不同浓度 Hg 离子的拉曼光谱;
(b): 特征峰强度与 Hg 离子浓度关系

Fig. 9 Hg ions detection by the SERS chips modified with bpy

(a): Raman spectra of Hg ions with different concentrations; (b): The relationship between Raman signal intensity (at 1610 cm $^{-1}$) and concentration of Hg ions

3 结论

发展了一种介质三维纳米结构/等离子激元金属纳米颗粒复合的高性能 SERS 芯片, 三维纳米结构特征是单元结构对边距 300 nm、间距 200 nm、高度 200 nm 的六边形周期阵列。此芯片对罗丹明 6G 分子的检测极限为 2.08×10^{-12} mol \cdot L $^{-1}$, 增强因子达 3×10^8 , 检测均一性 RSD 仅 8.07%。

该芯片的汞离子探测限浓度为 10 ppt, 且浓度线性工作范围为 $5.0 \times 10^{-11} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 跨度达 6 个数量级, 在目前汞离子 SERS 芯片同类检测技术中具有显著优势。

采用与半导体平面工艺兼容的纳米压印技术制备芯片。为实现大面积均一纳米结构的压印制备, 采用有限元方法对压印过程界面微区应力进行模拟, 通过模板结构和尺寸调控减小小应力差异度, 提高微区应力均匀性。利用此模板设计方

法, 提出一种具有高界面形变能力和应力分化功能的双层压印模板, 实现了上述高性能 SERS 芯片的高质量制备。这种三维纳米结构 SERS 芯片不仅适用于痕量重金属离子检测而且完全适用于其他痕量物质检测。基于双层模板微区应力分化功能的纳米压印方法, 是一种低成本批量制备纳米结构的通用方法, 对于高性能 SERS 芯片的高效高质量加工制备和实际应用具有重要意义。

References

- [1] Carolin C, Kumar P, Saravanan A, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 2782.
- [2] Zhou X, Zhao Q, Liu G, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5: 10399.
- [3] Chen N, Ding P, Shi Y, et al. *Analytical Chemistry*, 2017, 89: 5072.
- [4] Ding S, You E, Tian Z, et al. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 4042.
- [5] Chirumamilla M, Chirumamilla A, Roberts A S, et al. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1600836.
- [6] Tian Y, Wang H, Yan L, et al. *Advanced Science*, 2019, 6: 1900177.
- [7] Checucci S, Bottein T, Gurioli M, et al. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7: 1801406.
- [8] Liu X, Zhang M, Pang H, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45: 605001.
- [9] Iida T, Yasuda M, Kawata H, et al. *Journal of Photopolymer Science & Technology*, 2016, 29: 225.
- [10] Hirai Y. *Journal of Photopolymer Science & Technology*, 2010, 23: 25.
- [11] Yoo D, Seok J M, Kim N W. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2014, 32: 061602.
- [12] Wu H, Wang H, Li G. *Analyst*, 2016, 142: 326.
- [13] Zhang J, Zhang X, Chen S, et al. *CARBON*, 2016, 100: 395.
- [14] CHEN Lei, HAN Xiao-xia, ZHAO Bing(陈雷, 韩晓霞, 赵冰). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(1): 301.
- [15] Guo Y, Tao Y, Ma X, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 120.

Design and Batchable Fabrication of High Performance 3D Nanostructure SERS Chips and Their Applications to Trace Mercury Ions Detection

HUANG Hui^{1, 2}, TIAN Yi², ZHANG Meng-die^{1, 2}, XU Tao-ran², MU Da^{1*}, CHEN Pei-pei^{2, 3*}, CHU Wei-guo^{2, 3*}

1. School of Electro-Optical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. CAS Key Laboratory for Nanophotonic Materials and Devices, Nanofabrication Laboratory, CAS Excellent Center for Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a powerful technique for detecting trace heavy metal ions due to its non-destructiveness, high sensitivity and fast acquirement of the signal. Localized surface plasmon resonance (LSPR) is well known to enhance the electromagnetic field by reducing the gaps between plasmonic metal nanoparticles, which could greatly increase SERS performance. Recently, a new emerging route is more attractive, which can effectively enhance SERS by boosting the coupling between LSPR and surface plasmon polariton (SPP) through designing specific 3D nanostructures. Herein, we proposed a novel configuration of high-performance SERS chips with 3D periodic metal/dielectrics nanostructures, which can be fabricated in large areas and batches using nanoimprint lithography (NIL) based on a new concept of the stress-homogenized dual-layer template. The SERS chips fabricated using low-cost NIL were successfully applied to detection trace mercury (Hg) ions. The combination of theory and experiments allows a methodology for designing stress-homogenized nanoimprinting templates with vertical configuration and horizontal dimension as the key design parameters. The simulation of micro-/nano-scale interfacial stress evolution during NIL using finite element analysis (FEA) showed the formation of both high and low-stress sub-areas on a patterned template by introducing an extra structure layer normal to the template. Compared to the extra-layer free template, the area with high stress is about 72% that of the patterned area, accompanied by 17% improvement in stress

distribution uniformity. A stress area as low as about 28% surrounding the patterned structure is also favorable for demolding during NIL. The horizontal dimension of the template was also revealed to have a dramatic effect on the micro-/nano-scale interfacial stress in which reducing the size of the template would increase the overall interface stress significantly by one to two orders of magnitude. Various nanoimprint templates with different configurations and dimensions were employed to successfully nanoimprint large area and uniform dielectric nanostructures, demonstrating the stress homogenization proposed based on the simulations. We combined Au nanoparticles, and nanoimprint lithography resists to form the 3D periodic nanostructures of SERS chips. The SERS chips realized the detection limit for Rhodamine 6G (R6G) model molecule of $2.08 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, an enhancement factor (EF) of up to 3×10^8 , and a uniformity of 8.07%. Furthermore, the SERS chips were also successfully applied to detect trace Hg ions as low as $5.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (10 ppt) with a good linear relationship ($R^2 = 0.966$) ranging from 5.0×10^{-11} to $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, which is quite prominent for Hg ions detection. The SERS chips designed and fabricated here can provide a solution to trace detection of heavy metal ions and other trace substances. The concept of stress-homogenized dual-layer template proposed in this work makes it possible to fabricate high-performance, uniform and low-cost SERS chips with 3D nanostructures. The roadmap proposed in this study will undoubtedly promote greatly practical applications of SERS probes from the perspectives of both design and low-cost and batchable fabrication.

Keywords Surface enhanced Raman scattering (SERS); Design and fabrication of 3D SERS chips; Finite element analysis (FEA); Nanoimprint lithography (NIL); Trace detection

(Received Oct. 30, 2020; accepted Mar. 2, 2021)

* Corresponding authors